

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.09.010

水溶液氯化法高效溶解铂铑合金

秦钊¹, 王丹¹, 朱祖涛¹, 张朝刚¹, 吴保安², 唐会毅², 罗凤兰²

(1. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 401331;

2. 国家仪表功能材料工程技术研究中心, 重庆材料研究院有限公司, 重庆 400707)

摘要:我国工业上主要采用湿法工艺中的王水溶解法回收铂族金属,但由于其具有溶解时间较长、溶解温度较高的缺点,需要对该工艺进一步优化。以铂铑合金粉末(约含铑10%,铂90%)为原料,通过在自制反应釜中向传统王水溶解体系通入氯气来提高王水氧化铂铑合金的能力,并通过加入铁基离子液体富集反应产物 PtCl_6^{2-} 和 RhCl_6^{3-} ,从而实现铂铑合金的低温快速溶解。考察了盐酸/硝酸体积比、液固比、液氯用量、反应温度、离子液体用量对铂铑合金溶解速率的影响。结果表明,在最佳反应条件下,铂铑合金全溶时间缩短至1.52 h;通过对铂铑合金溶解液进行分离提纯后,得到纯度大于99.95%的铂、铑单质,回收率分别为99.2%和98.6%。对传统王水溶解工艺改进后,溶解效率提升了约78.29%,本方法在工业上应用具有很大潜力。

关键词:铂;铑;回收;湿法冶金;王水;氯气;离子液体

中图分类号:TQ110.6;TF83

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)09-0060-08

Rapid Dissolution of Pt-Rh Alloys by Chlorination in Aqueous Solution

QIN Zhao¹, WANG Dan¹, ZHU Zu-tao¹, ZHANG Chao-gang¹,
WU Bao-an², TANG Hui-yi², LUO Feng-lan²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, China;

2. National Instrument Functional Materials Engineering Technology Research Centers,
Chongqing Materials Research Institute Co., Ltd., Chongqing 400707, China)

Abstract: In China, aqua regia, a process of wet process, is mainly used to recover platinum group metals (PGMs). However, due to its disadvantages of longer dissolution time and higher dissolution temperature, this process needs to be further optimized. Using Pt-Rh alloys powder (containing about 10% Rh and 90% Pt) as raw material, chlorine gas was added into traditional solution system of aqua regia in a self-made reactor to improve oxidizing ability of Pt-Rh alloys. By adding iron based ionic liquid to enrich reaction products of PtCl_6^{2-} and RhCl_6^{3-} , rapid dissolution of Pt-Rh alloy at low temperature was realized. Effects of aqua regia composition, L/S, chlorine consumption, reaction temperature and ionic liquid dosage on dissolution rate of Pt-Rh alloys were investigated. The results show that solution time of Pt-Rh alloys is shortened to 1.52 h under the optimal reaction conditions. Purity of platinum and rhodium is more than 99.95%, and recoveries are 99.2% and 98.6%, respectively. Therefore, dissolution efficiency rises by about 78.29% after traditional process was improved. This study has great potential for industrial application.

Key words: platinum; rhodium; recovery; hydrometallurgy; aqua regia; chlorine; ionic liquid

收稿日期:2021-05-12

基金项目:重庆市科技创新与应用开发重点项目(cstc2019jcsx-fxydX0024);国家自然科学基金资助项目(21978027)

作者简介:秦钊(1996-),男,四川广安人,硕士研究生;通信作者:王丹(1982-),女,重庆沙坪坝人,博士,副教授

铂族金属(包括铂、钯、铑、钌、铱、锇)具有某些独特的理化性质,如高熔点、高稳定性、高强度、良好的延展性、抗氧化性、耐腐蚀性、高催化活性以及良好的导电性,广泛应用于微电子、电极材料、光电材料、燃料电池、气敏元件、航空航天等领域^[1-4]。2018年世界铂族金属(PGMs)储量为69 000 t,储量排名前五的国家分别为南非、俄罗斯、津巴布韦、美国、加拿大^[5],合计68 410 t。2016年,全球共回收了超过121 t的PGMs,占全球供应量的23%^[6]。到了2019年,全球对Pt、Pd和Rh的需求分别上升至240.52、326.08和32.43 t,但三者总回收量仅为189.02 t^[7-8]。而我国PGMs矿产资源十分贫乏,远景储量仅350 t左右,而年需求量超过160 t左右,90%以上来自进口^[9],供需矛盾突出。因此,PGMs二次资源的回收利用除了具有较大的经济效益外,还具有更高的节能和环境友好性,是我国解决铂族金属资源供需问题的关键。

PGMs的回收通常需要机械处理、煅烧、化学处理等各种预处理工艺,以减少粒度、去除杂质或活化^[10]。预处理后的材料通过湿法冶金或火法冶金进一步富集^[11-14]。火法工艺包括等离子熔炼法^[15]、金属捕集法^[16-17]、干式氯化法^[18]等,具有处理量大、铂族金属回收率稳定、不需要处理大量废液等技术优势^[19],但火法工艺对设备要求较高、生产能耗较大,这既增加该工艺的技术门槛,也降低经济效益^[20]。湿法主要有水溶液氯化溶解法^[21]、氰化浸出法^[22]、电化学溶解法^[23],具有设备相对简单、成本低、操作条件较易于控制,是PGMs最常见的回收工艺。铂铑溶解液可通过沉淀、离子交换、萃取、吸附、还原等^[24-28]操作,实现其分离提纯。

铂铑合金是铂基含铑的二元合金,具有高熔点,优异的化学、力学和热电势稳定性以及高催化活性^[29]。由于铂和铑具有很强的抗化学试剂腐蚀性,回收工艺中的难题之一是合金的溶解^[30]。我国工业上主要采用水溶液氯化溶解法来溶解回收铂铑合金,水溶液氯化溶解法包括HCl-NaClO₃、HCl-H₂O₂、HCl-HNO₃、HCl-Cl₂等盐酸-氧化体系^[31-34]。针对传统王水溶解法存在溶解时间较长、溶解温度较高的缺陷,本文提出了在自制反应釜中通入氯气来提高王水氧化铂铑合金的能力,并通过加入铁基离子液体富集反应产物PtCl₆²⁻和RhCl₆³⁻,从而实现铂铑合金的低温快速溶解。并探究了最佳溶解试验条件,然后将溶解后的铂铑溶液进一步分离提纯,得到高纯度铂粉、铑粉,为铂铑贵金属二次资源的回

收提供了研究基础。

1 试验

1.1 材料与试剂

铂铑合金片(约含Rh 10%、Pt 90%,质量百分数)由重庆材料研究院有限公司提供。盐酸、硝酸、氢氧化钠、水合肼、磷酸三丁酯、六水合三氯化铁、氯气(纯度>99.8%)、N-甲基咪唑、氯代正丁烷、732阳离子交换树脂均为分析纯。

1.2 试验设备与分析仪器

1.2.1 铂铑合金溶解系统

铂铑合金溶解系统示意图如图1所示,由氯气供给管道和反应釜组成。反应釜主要包括内胆、外壳、进气口、出气口、进料口、电控箱等组成。氯气从反应釜上部进入后经气体分布器与玻璃内胆中的反应物充分接触,反应温度通过智能控温箱自由调节,氯气与铂铑合金反应完全后,取出内胆,倒出反应液,用于后续分离提纯操作。该装置可以实现密闭环境下,氯气与铂铑合金的低温快速溶解反应。

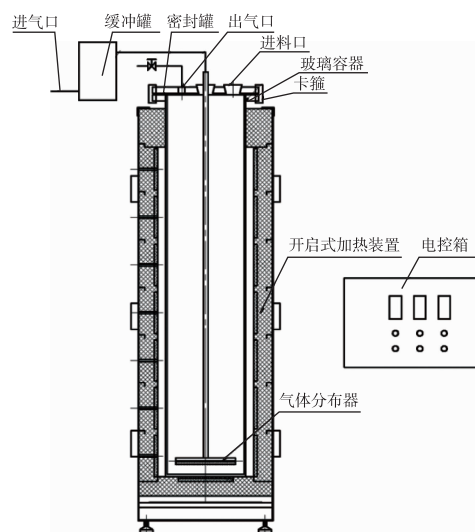


图1 铂铑合金溶解系统

Fig. 1 Pt-Rh alloy solution system

1.2.2 其他设备与仪器

分析天平(BP301P);恒温磁力搅拌器(78HW-1);旋转蒸发仪(RE-3000);真空干燥器(FZG-40);傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,550II);原子吸收光谱仪(4510F)。

2 试验方法

2.1 铁基离子液体[Bmim][FeCl₄]的合成

采用两步法^[35]合成[Bmim][FeCl₄]。第一步

合成 1-丁基-3 甲基氯化咪唑[Bmim]Cl:将 N-甲基咪唑与氯化正丁烷在室温下混合后置于 70 °C 恒温水反应 72 h,然后用乙酸乙酯洗掉反应产物中的杂质,再置于旋转蒸发仪中 70 °C 下蒸发除去乙酸乙酯。最后在 70 °C 真空干燥箱中干燥后即得到的淡黄色液体[Bmim]Cl。第二部合成[Bmim][FeCl₄]:按照摩尔比为 1:2 称取[Bmim]Cl 与 FeCl₃·6H₂O 并混合,在 70 °C 下反应 24 h,分离上层墨绿色的液体后得到纯铁基离子液体。

2.2 铂铑合金的溶解及提纯

取 10 g 粉碎后的铂铑合金颗粒(约 0.074 mm)于溶解装置中,加入一定体积的王水进行加热溶解。为了提高铂铑合金溶解效率,除了对盐酸/硝酸体积比和液固比(体积质量比, mL/g)进行调整外,还通入氯气来提高王水的氧化能力;此外,还加入了一定量的铁基离子液体对铂铑配阴离子进行富集,从而加速铂铑合金的溶解。通过正交试验,探究铂铑合金最佳溶解条件。将上述得到的铂铑合金溶解液转为其钠盐 Na₂PtCl₆、Na₃RhCl₆,通过调节 pH 得到沉淀 Rh(OH)₃,过滤后水合肼将 Na₂PtCl₆ 溶液还原得到粗铂,再通过 700 °C 氢还原炉还原 2 h 得到精制铂粉。将所得 Rh(OH)₃ 用盐酸溶解后通过 732 型阳离子树脂进行离子交换,然后用水合肼还原 RhCl₃ 溶液得到粗铑,再通过 700 °C 氢还原炉还原 2 h 得到精制铑粉。通过原子吸收光谱仪和重量法对铂、铑单质进行纯度检验和回收率计算。

3 结果与讨论

3.1 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析

图 2 为铁基离子液体([Bmim][FeCl₄])的红外光谱图,和文献报道^[36]的一致。从图 2 可以看出,波数 742、827 cm⁻¹ 分别为咪唑环上 C—H 面内、外摇摆弯曲振动峰,1 161、1 377、1 456、1 573 cm⁻¹ 分别为咪唑环伸缩振动峰、支链 C—H 键弯曲振动峰、咪唑环上 C=C 键伸缩振动峰和咪唑环上的 C—N 键伸缩振动峰,而 2 875、2 933、2 962 cm⁻¹ 分别为支链 C—H 键伸缩振动峰,3 150 cm⁻¹ 为咪唑环上 C—H 键伸缩振动峰。

3.2 加速溶解机理探究

3.2.1 氯气加速铂铑合金溶解

从热力学角度出发,采用标准电极电位 E^0 判断铂族金属氧化溶解反应的难易程度及各试验方案氧

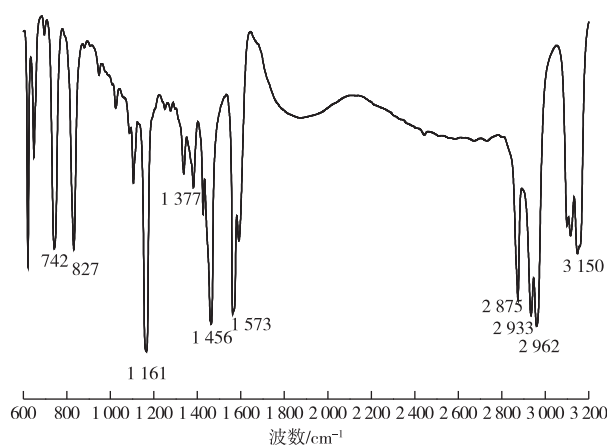
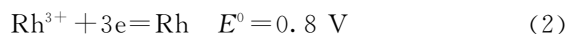
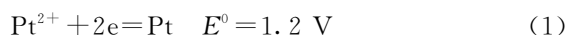


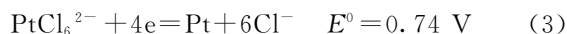
图 2 [Bmim][FeCl₄]红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectrogram of [Bmim][FeCl₄]

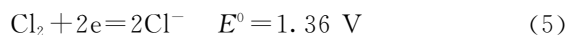
化剂选择的可行性。铂族金属具有很强的耐腐蚀性,不被普通的酸溶解。Pt、Rh 的标准电极电位为:



Pt、Rh 的标准电极电位均是正值,而且代数值很大,意味着 Pt、Rh 的还原性很弱不易被氧化。目前多采用添加氯离子与铂族金属发生络合反应生成铂族金属氯离子络合物的方式来降低反应电位。Pd、Rh 氯离子络合物的标准电极电位:



由此可见,在盐酸介质中还需要添加氧化电位大于 0.74 V 的氧化剂才能将 Pd、Rh 溶解。试验采用的氧化剂氯气的标准电位如下:



Cl₂ 的氧化电位符合上述分析中必备的溶解条件,因此王水中通入氯气能将铂铑合金有效氧化溶解。

3.2.2 [Bmim][FeCl₄]加速铂铑合金溶解

已有研究表明,离子液体对贵金属的萃取富集过程可能的机理是离子液体自身所带的负离子与金属配阴离子发生了离子交换^[37-38]。[Bmim][FeCl₄]是一种新型功能化离子液体,具有热和化学稳定、低饱和蒸气压以及良好的溶解性^[39]和催化氧化能力^[40]。因此,本研究拟采用[Bmim][FeCl₄]用于与铂铑合金溶解后产生的两种配阴离子(PtCl₆²⁻、RhCl₆³⁻)发生离子交换(图 3),从而富集产物,促进溶解反应正向进行。

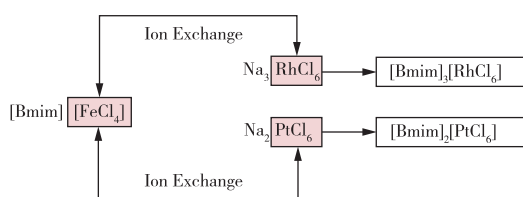


图 3 FeCl_4^- 与 PtCl_6^{2-} 、 RhCl_6^{3-} 离子交换示意图

Fig. 3 FeCl_4^- ion exchange with PtCl_6^{2-} and RhCl_6^{3-}

3.3 盐酸/硝酸体积比的影响

从传统王水溶解法(反应温度约 130°C , 王水中盐酸与硝酸体积比为 3 : 1)出发, 对盐酸/硝酸体积比对溶解效率的影响进行了研究。根据探索性试验结果, 拟定的反应条件为: 铂铑合金颗粒 10 g、王水体积 600 mL、温度 130°C 。调整盐酸与硝酸比例, 记录物料全溶时间, 盐酸/硝酸体积比对全溶时间的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出, 溶解时间随盐酸/硝酸体积比的减小而先缩短后延长。当盐酸/硝酸体积比为 3 : 2 时, 溶解时间最短, 为 6.16 h, 较传统王水溶解法(全溶时间约为 7 h)溶解效率提升了 12%。当盐酸/硝酸体积比过大时, 体系中氧化性 $[\text{NOCl}]$ 含量降低且盐酸挥发较快, 导致溶液氧化能力不足; 当盐酸/硝酸体积比较小时, 氧化性 $[\text{Cl}]$ 和酸度含量较低, 也使得溶液氧化能力降低。

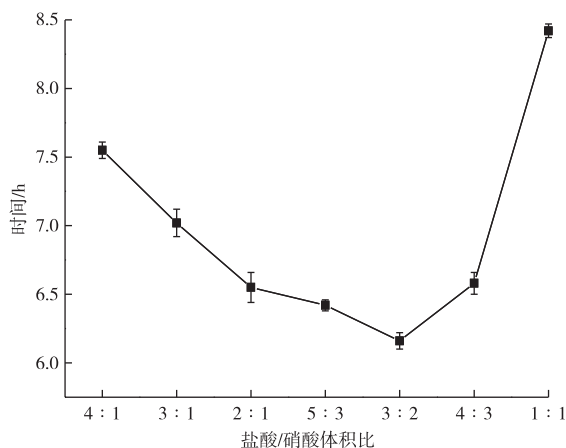


图 4 盐酸/硝酸体积比对溶解时间的影响

Fig. 4 Influences of volume ratio of HCl/HNO_3 on dissolution time

3.4 液固比的影响

设定盐酸/硝酸体积比为 3 : 2, 其余条件同 3.3 节, 调整液固比(溶液体积/物料质量, mL/g), 记录物料全溶时间, 液固比对全溶时间的影响如图 5 所

示。从图 5 可知, 溶解时间随液固比的增大先减小而后几乎保持不变。这是因为, 当液固比较小时, 体系中氧化性 $[\text{NOCl}]$ 和氧化性 $[\text{Cl}]$ 含量较低, 且随着反应的进行酸度不断降低, 减慢了合金溶解速率, 且当液固比过低时, 会使得铂铑合金无法完全溶解。为了节约盐酸和硝酸用量, 最佳液固比取 55 mL/g。

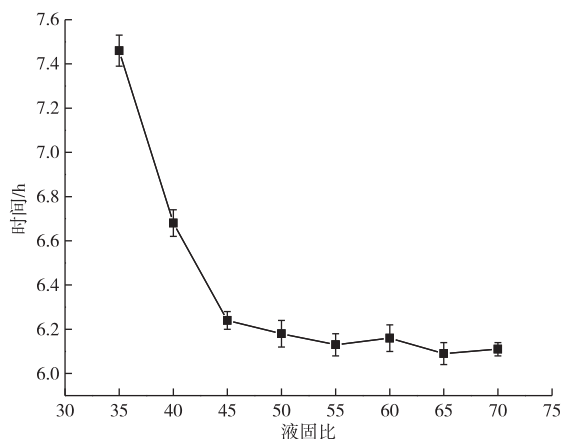


图 5 液固比对溶解时间的影响

Fig. 5 Influences of L/S on dissolution time

3.5 反应温度的影响

为了进一步提高溶解效率, 向溶解装置内通入一定量氯气, 经过探索性试验发现, 通入氯气后可以明显降低反应所需温度。为了进一步研究较低温度下不同反应温度对溶解速率的影响, 设定氯气用量为 10% (相对于铂铑合金物料质量), 液固比 55 mL/g, 其余条件同 3.4 节。记录全溶时间, 试验结果如图 6 所示。从图 6 可知, 溶解时间随着温度的升高先减小后增大。这是由于温度较低时, 反应体系中的氧化剂活性较低, 导致反应速率较慢。而当温度较高时, HCl 挥发速率快导致酸度下降, 从而延长了反应时间。该体系最佳温度为 60°C 左右, 因此氯气的通入可以大幅度降低反应温度, 且在最佳温度下, 溶解时间缩短至 3.08 h。

3.6 液氯用量的影响

设定反应温度 60°C , 其余条件同 3.5 节, 调整液氯用量, 记录物料全溶时间, 液氯用量与全溶时间的关系如图 7 所示。从图 7 可以看出, 溶解时间随液氯用量的增大先减小而后几乎保持不变。当氯气用量较少时, 溶液中的氯气未达到饱和状态, 提供的氧化性 $[\text{Cl}]$ 含量低, 随着氯气用量增大, 氯气达到饱和状态后, 增加氯气用量对溶解速率几乎不再提升。当氯气用量为 8% 时, 溶解时间达到最低水平, 因此

最佳用量取 8%。

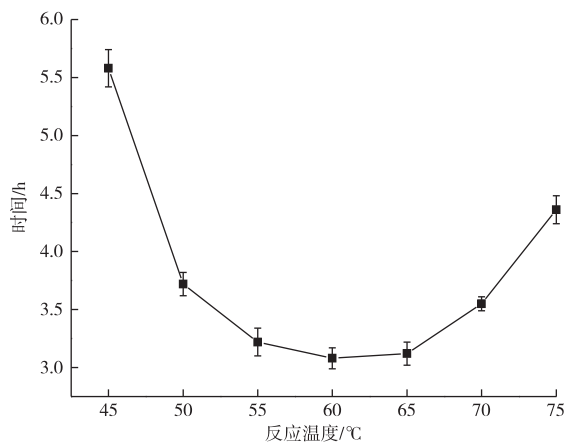


图 6 反应温度对溶解时间的影响

Fig. 6 Influences of reaction temperature on dissolution time

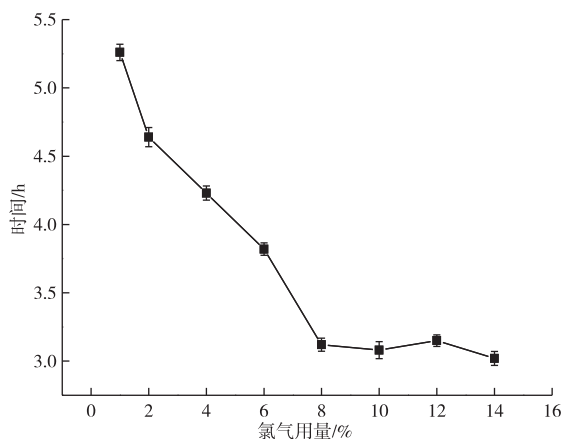


图 7 氯气用量对溶解时间的影响

Fig. 7 Influences of chlorine dosage on dissolution time

3.7 离子液体的影响

设定氯气用量为 8%，其余条件同 3.6 节，调整铁基离子液体用量，记录物料全溶时间。铁基离子液体用量(用王水体积百分数表示)与全溶时间的关系如图 8 所示。图 8 表明，随着铁基离子液体添加量的增加，溶解时间先减少后增加。这是因为，较低浓度的离子液体会通过离子交换富集溶解产生的 PtCl_6^{2-} 和 RhCl_6^{3-} ，从而起到加速溶解的作用。但

是当离子液体浓度过高时，会降低氧化剂的相对含量，对溶解反应起到了一定的抑制作用。当离子液体用量为 14% 时，溶解时间最短，为 1.52 h，较未添加离子液体缩短用时约 50.65%。

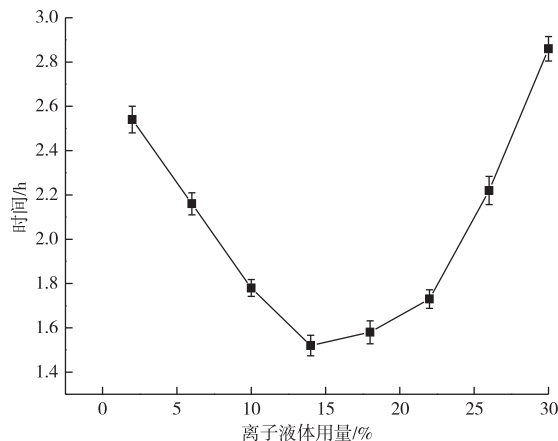


图 8 离子液体用量对溶解时间的影响

Fig. 8 Influences of ionic liquid dosage on dissolution time

3.8 最优条件下的溶解试验

不同工艺(工艺 1:传统王水溶解法;工艺 2:优化盐酸-硝酸体系溶解法;工艺 3:盐酸-硝酸-氯气溶解法;工艺 4:盐酸-硝酸-氯气-离子液体溶解法)下最佳溶解时间如图 9 所示。工艺 1、工艺 2、工艺 3、工艺 4 最短溶解时间分别为 7、6.16、3.08、1.52 h。因此优化盐酸/硝酸体积比及液固比、通入氯气和添加 $[\text{Bmim}][\text{FeCl}_4]$ 均能有效缩短铂铑合金溶解时间，工艺 2~4 较工艺 1 的溶解时间分别缩短了 12%、56%、78.29%。根据上述试验，得到最优溶解条件为：盐酸/硝酸体积比为 3:2、液固比 55 mL/g、反应温度 60 °C、液氯用量 8%、离子液体用量为 14%。此时铂铑合金全溶时间最短，仅为 1.52 h，较传统王水溶解工艺溶解时间缩短约 78.29%。因此，在最优条件下，反应体系中氧化活性物质 $[\text{Cl}]$ 和酸度适宜，且离子液体富集能力较强，氧化铂铑合金的能力最强，能最大程度上加速铂铑合金的溶解。

对铂铑合金的溶解液进行分离提纯后，得到纯度大于 99.95% 的铂、铑单质，回收率分别为 99.2% 和 98.6%。

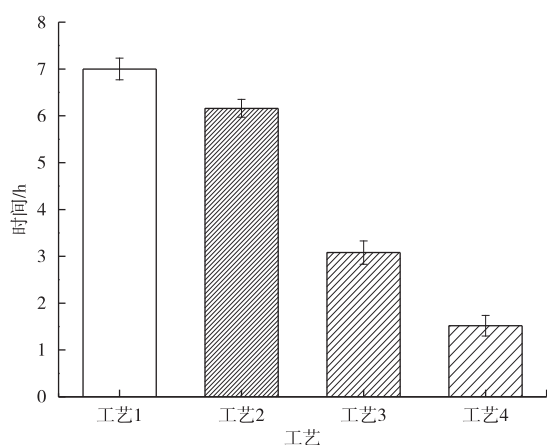


图9 不同工艺下溶解时间对比

Fig. 9 Comparison of dissolution time under different processes

4 结论

1)在铂铑合金颗粒 10 g、王水体积 600 mL、盐酸/硝酸体积比 3:2、液固比为 55 mL/g、氯气用量 8%、反应温度 60 °C、[Bmim][FeCl₄]离子液体用量 14%的最佳反应条件下,铂铑合金全溶时间缩短至 1.52 h,溶解效率较传统王水溶解工艺提升了约 78.29%,实现了低温快速溶解铂铑合金。

2)氯气能够明显增强盐酸-硝酸体系对铂铑合金的氧化能力和降低溶解反应温度,而[Bmim][FeCl₄]则能较好地富集反应产物 PtCl₆²⁻和 RhCl₆³⁻;通过氯气和[Bmim][FeCl₄]的协同作用,实现了低温快速溶解铂铑合金,且分离纯化后得到纯度大于 99.95%的铂、铑单质,回收率分别为 99.2%和 98.6%,本方法在工业应用上具有很大潜力。

参考文献

- [1] 李冬云,李骞,董海刚,等.从二次资源中回收铱的研究进展[J].矿产保护与利用,2019,39(3):173-178.
LI D Y, LI Q, DONG H G, et al. Research progress in the recovery of iridium from secondary resources[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(3): 173-178.
- [2] MOGHADDAM A O, TROFIMOV E A. Toward expanding the realm of high entropy materials to platinum group metals: A review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 851: 156838. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156838.
- [3] CHAUDHARI N K, JOO J, KWON H B, et al. Nanodendrites of platinum-group metals for electrocatalytic applications[J]. Nano Research, 2018, 11(12): 6111-6140.
- [4] 张福元,张广安,徐娟,等.铋试金富集检测废汽车尾气催化剂中的钯[J].分析化学,2020,48(11):1590-1596.
ZHANG F Y, ZHANG G A, XU J, et al. Determination of palladium in waste automobile exhaust catalysts by bismuth fire preconcentration[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(11): 1590-1596.
- [5] 马腾,张万益,贾德龙.铂资源现状与需求趋势[J].矿产保护与利用,2019,39(5):90-97.
MA T, ZHANG W Y, JIA D L. The present situation of platinum metal resources and demand trend[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 90-97.
- [6] BOSSI T, GEDIGA J. The environmental profile of platinum group metals [J]. Johnson Matthey Technology Review, 2017, 61(2): 111-121.
- [7] FAJAR A, HANADA T, FIRMANSYAH M L, et al. Selective separation of platinum group metals via sequential transport through polymer inclusion membranes containing an ionic liquid carrier[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(30): 11283-11291.
- [8] PADAMATA S K, YASINSKIY A S, POLYAKOV P V, et al. Recovery of noble metals from spent catalysts: A review[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51: 2413-2435.
- [9] 赵家春,崔浩,保思敏,等.铜捕集法回收铂族金属的理论及试验研究[J].中国有色金属学报,2019,29(12):135-141.
ZHAO J C, CUI H, BAO S M, et al. Theory and practice on recovery of platinum group metals from spent auto catalysts by reduction-smelting copper trapping method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(12): 135-141.
- [10] ZHENG H D, DING Y J, WEN Q, et al. Separation and purification of platinum group metals from aqueous solution: Recent developments and industrial applications[J]. Resources Conservation and Recycling, 2021, 167: 105417. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105417.
- [11] KARIM S, TING Y P. Ultrasound-assisted nitric acid pretreatment for enhanced biorecovery of platinum group metals from spent automotive catalyst [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 255: 120199. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120199.
- [12] DIAC C, MAXIM F I, TIRCA R, et al. Electrochemical recycling of platinum group metals from spent catalytic

- converters[J]. *Metals-Open Access Metallurgy Journal*, 2020,10(6):822-833.
- [13] 杨晓松,陈国强,邵立南,等. 有色冶金废渣处理处置技术及发展趋势[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(3): 31-35.
- YANG X S, CHEN G Q, SHAO L N, et al. Disposal technology and development trend of nonferrous metallurgical waste slag [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2021(3):31-35.
- [14] ZHANG L G, SONG Q M, LIU Y, et al. Novel approach for recovery of palladium in spent catalyst from automobile by a capture technology of eutectic copper[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 239: 118093. DOI:10.1016/j.jclepro.2019.118093.
- [15] DING Y J, ZHENG H D, ZHANG S G, et al. Highly efficient recovery of platinum, palladium, and rhodium from spent automotive catalysts via iron melting collection[J]. *Resources, Conservation & Recycling*, 2020, 155: 104644. DOI: 10.1016/j.resconrec.2019.104644.
- [16] LIU Y, ZHANG L, SONG Q, et al. Recovery of palladium and silver from waste multilayer ceramic capacitors by eutectic capture process of copper and mechanism analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388:122008.
- [17] MORCALI M H. A new approach to recover platinum-group metals from spent catalytic converters via iron matte[J]. *Resources Conservation & Recycling*, 2020, 159:104891. DOI:10.1016/j.resconrec.2020.104891.
- [18] LIU C, SUN S C, ZHU X P, et al. Metals smelting-collection method for recycling of platinum group metals from waste catalysts: A mini review[J]. *Waste Management & Research*, 2021, 39(1):43-52.
- [19] 牛永红,程国威,云飞,等. 失效汽车尾气净化催化剂中铂族金属回收技术[J]. *应用化工*, 2019, 48(4):964-969,974.
- NIU Y H, CHENG G W, YUN F, et al. Progress in recovery technology of platinum group metals from spent automobile exhaust purification catalysts [J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(4):964-969,974.
- [20] 解雪,曲志平,张邦胜,等. 失效汽车尾气净化催化剂中铂族金属的富集[J]. *中国资源综合利用*, 2020, 38(11): 105-109.
- XIE X, QU Z P, ZHANG B S, et al. Enrichment of platinum group metals from spent automobile exhaust purification catalysts[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2020, 38(11):105-109.
- [21] SUN P P, LEE M S. Separation of Pt from hydrochloric acid leaching solution of spent catalysts by solvent extraction and ion exchange [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 110(1/2/3/4):91-98.
- [22] TRINH H B, LEE J C, SUH Y J, et al. A review on the recycling processes of spent auto-catalysts: Towards the development of sustainable metallurgy [J]. *Waste Management*, 2020, 114:148-165.
- [23] VASILE E, CIOCANEA A, IONESCU V, et al. Making precious metals cheap: A sonoelectrochemical-hydrodynamic cavitation method to recycle platinum group metals from spent automotive catalysts [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 72: 105404. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2020.105404.
- [24] MAHMOUD M E, KHALIFA M A, AL-SHERADY M A, et al. A novel multifunctional sandwiched activated carbon between manganese and tin oxides nanoparticles for removal of divalent metal ions [J]. *Powder Technology*, 2019, 351:169-177.
- [25] GAUTAM J, TRAN D T, SINGH T I, et al. Mesoporous iron sulfide nanoparticles anchored graphene sheet as an efficient and durable catalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 427:91-100.
- [26] 付春燕,杜朝军,杨幼明. PEMP 萃取剂萃取 La(Ⅲ)性能研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2020(11):50-54.
- FU C Y, DU C J, YANG Y M. Study of extraction performance on La(Ⅲ) with PEMP extractant [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2020(11): 50-54.
- [27] PEREZ J, FOLENS K, LEUS K, et al. Progress in hydrometallurgical technologies to recover critical raw materials and precious metals from low-concentrated streams [J]. *Resources, Conservation & Recycling*, 2019, 142:177-188.
- [28] BHATERIA R, SINGH R. A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 31: 100845. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.100845.
- [29] 陈松,陆建生,谢明,等. 铂铑合金系基本力学性能的第一性原理研究[J]. *稀有金属*, 2015, 39(3):276-282.
- CHEN S, LU J S, XIE M, et al. First-principle investigation on mechanical performances of platinum-rhodium alloys [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2015, 39(3):276-282.
- [30] 李志,刘晓红,刘欣,等. 从铂铑合金王水不溶渣中回收铑[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2013(11):39-41.
- LI Z, LIU X H, LIU X, et al. Rhodium recovery from

- Pt-Rh alloy insoluble residue in aqua regia [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) 2013 (11): 39-41.
- [31] JIMENEZ DE ABERASTURI D, PINEDO R, RUIZ DE LARRAMENDI I, et al. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters [J]. Minerals Engineering, 2010, 24(6): 505-513.
- [32] KIM M S, PARK S W, LEE J C, et al. A novel zero emission concept for electrogenerated chlorine leaching and its application to extraction of platinum group metals from spent automotive catalyst[J]. Hydrometallurgy, 2016, 159: 19-27.
- [33] TRINH H B, LEE J C, SRIVASTAVA R R, et al. Total recycling of all the components from spent auto-catalyst by NaOH roasting-assisted hydrometallurgical route[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 379: 120772. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120772.
- [34] NOGUEIRA C A, PAIVA A P, COSTA M C, et al. Leaching efficiency and kinetics of the recovery of palladium and rhodium from a spent auto-catalyst in HCl/CuCl₂ media [J]. Environmental Technology, 2020, 41 (18): 1-12. DOI: 10.1080/09593330.2018.1563635.
- [35] WANG J H, CHEN J Q, YAN H Z. Physical properties of [Bmim][FeCl₄] ionic liquid[J]. Chemical Research, 2012, 23(1): 9-13.
- [36] 刘浩,尹梁操,陈磊,等. 铁基离子液体的合成优化与脱硫性能研究[J]. 天然气化工, 2018, 43(6): 75-79.
- LIU H, YIN L C, CHEN L, et al. Optimized synthesis and desulfurization performance of iron-based ionic liquids [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2018, 43(6): 75-79.
- [37] JENSEN M P, NEUEFEIND J, BEITZ J V, et al. Mechanisms of metal ion transfer into room-temperature ionic liquids: The role of anion exchange[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(50): 15466-15473.
- [38] ZUO Y, LIU Y, CHEN J, et al. The separation of cerium(IV) from nitric acid solutions containing thorium (IV) and lanthanides (III) using pure [C₈mim]PF₆ as extracting phase [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(7): 2349-2355.
- [39] GUO B, DUAN E L, ZHONG Y F, et al. Absorption and oxidation of H₂S in caprolactam tetrabutyl ammonium bromide ionic liquid[J]. Energy & Fuels, 2015, 25(1): 159-161.
- [40] MARSH K N, BOXALL J A, LICHTENTHALER R. Room temperature ionic liquids and their mixtures[J]. Fluid Phase Equilibria, 2004, 35(1): 93-98.